

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-43422
(P2002-43422A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002. 2. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 L 21/768		H 0 1 L 21/316	G 5 F 0 3 3
21/316		21/90	P 5 F 0 5 8
			K
			S

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-222718(P2000-222718)

(22) 出願日 平成12年7月24日 (2000. 7. 24)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 藤井 恭

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 松下 淳

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜の処理方法およびこの方法を用いた半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンをアッシングする際にシリカ被膜 (層間絶縁膜) が損傷を受けにくくなる被膜の処理方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された低誘電率のシリカ系被膜をレジストパターンを介してエッチング処理した後、窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマ、若しくはアンモニアガスから誘導されるプラズマにより、前記エッチング処理後のシリカ系被膜を処理する。これにより、後工程のレジストパターンのアッシングの際に、シリカ系被膜が損傷することがなく、低い誘電率を維持することができる。

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に誘電率3.2以下のシリカ系被膜を形成し、このシリカ系被膜をレジストパターンを介してエッチング処理した後、窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマにより、前記エッチング処理後のシリカ系被膜を処理することを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項2】 基板上に誘電率3.2以下のシリカ系被

一般式 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (1)

(ただし、一般式(1)におけるRは炭素数1~4のアルキル基、アリール基であり、R1は炭素数が1~4のアルキル基であり、nは1~2の整数である。)で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解して得られる縮合物を含むことを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項4】 請求項3に記載の被膜の処理方法において、前記塗布液が、ジアルキルジアルコキシシラン1モルに対しテトラアルコキシシラン0.5乃至4モル及びモノアルキルトリアルコキシシラン0.5乃至4モルの混合物を、酸触媒下で加水分解して得られる共縮合物を含むことを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項5】 請求項3に記載の被膜の処理方法において、前記塗布液が、モノアルキルトリアルコキシシランを酸触媒下で加水分解して得られるラダー型の縮合物を含むことを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2に記載の被膜の処理方法において、前記シリカ系被膜を形成する塗布液が、トリアルコキシシランを有機溶媒中、酸触媒下で加水分解して得られる縮合物を含むことを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項7】 請求項3乃至請求項6に記載の被膜の処理方法において、前記塗布液が、更にポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物から選択される1種を含有することを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項8】 以下の工程を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

(1) 基板上に誘電率3.2以下のシリカ系被膜を形成する工程。

(2) 前記シリカ系被膜上にレジストパターンを設ける工程。

(3) 前記レジストパターンをマスクとしてシリカ系被膜をエッチング処理する工程。

(4) 窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する工程。

(5) 前記レジストパターンを酸素ガスから誘導されるプラズマによりアッシング処理する工程。

【請求項9】 以下の工程を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

(1) 基板上に誘電率3.2以下のシリカ系被膜を形成す

2

*膜を形成し、このシリカ系被膜をレジストパターンを介してエッチング処理した後、アンモニアガスから誘導されるプラズマにより、前記エッチング処理後のシリカ系被膜を処理することを特徴とする被膜の処理方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の被膜の処理方法において、前記シリカ系被膜を形成する塗布液が、

る工程。

(2) 前記シリカ系被膜上にレジストパターンを設ける工程。

(3) 前記レジストパターンをマスクとしてシリカ系被膜をエッチング処理する工程。

(4) アンモニアガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する工程。

(5) 前記レジストパターンを酸素ガスから誘導されるプラズマによりアッシング処理する工程。

【請求項10】 請求項8または請求項9に記載の半導体素子の製造方法において、前記工程(4)と工程(5)の間に、不活性ガスによるクリーニング処理工程を設けたことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はダマシン法に用いられる低誘電率のシリカ系被膜の処理方法に関する。更に詳しくはダマシン法を利用した多層配線構造の形成における誘電率3.2以下のシリカ系被膜の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの高集積化についての要求は益々高まっており、ゲート長が0.13 μ m世代に突入しつつある。この場合の配線材料として、従来のAlに代り、Cuを用いた方が次のような点で半導体素子特性の向上が図れることが分っている。

【0003】 CuはAlに比べEM(エレクトロマイグレーション)耐性に優れ、低抵抗のため配線抵抗による信号遅延を低減でき、高電流密度の使用が可能、即ち、許容電流密度を3倍以上も緩和でき、配線幅を微細化できる。

【0004】 しかしながら、CuはAlに比べエッチングレートのコントロールが難しいことから、CuをエッチングしないでCuの多層配線を実現する方法として銅ダマシン(象眼)法が近年注目され多数の提案がされている(特開2000-174,023号公報、特開2000-174,121号公報など)。

【0005】 図13に基づいて銅ダマシン法を説明する。まず、図13(a)に示すように、基板上にCVD法により形成されるSiO₂やSOGなどからなる低誘電率材である層間絶縁膜を形成し、この上にパターンを形

3

成したレジストマスクを設け、エッチングにて同図 (b) に示すように、配線溝を形成し、次いで同図 (c) に示すように、バリアメタルを堆積せしめ、同図 (d) に示すように、配線溝へCuを電界メッキなどによって埋め込んで下層配線を形成し、CMP (化学研磨) によるバリアメタルとCuの研磨を行った後、同図 (e) に示すように、この上に再び層間絶縁膜を形成する。以下同様にして、パターン形成したレジストマスクを介して層間絶縁膜を選択的にエッチングして、同図 (f) に示すように、この層間絶縁膜にビアホールと上層配線用の溝を形成 (デュアルダマシン) し、同図 (g) に示すように、これらビアホールと上層配線用の溝にバリアメタルを堆積せしめ、同図 (h) に示すように、ビアホールと上層配線用の溝に電界メッキなどによってCuを埋め込んで上層配線を形成するようにしている。

【0006】なお、ダマシン法については配線を形成する金属として銅を中心に記述したが、銅以外にもアルミニウムでダマシン法を行うことも進められている。本発明は、銅ダマシン法に限ったものではなく、広く導電性金属を用いたダマシン法に用いられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、ダマシン法によって多層配線を形成する場合、ビアホールのアスペクト比 (高さ/幅) を高めることが微細化において必須の要件となる。しかしながら、層間絶縁膜材としてCVDで形成されるSiO₂を用いた場合には、アスペクト比は精々2であるし、またSiO₂の誘電率は $\epsilon = 4.1$ と比較的高いため、満足できるものではない。

【0008】そこで、より誘電率の低い有機又は無機SOGの使用が検討されている。更にこのような有機又は

一般式 $R_nSi(OR)_4-n$ (1)

(ただし、一般式 (1) におけるRは炭素数1~4のアルキル基、アリール基であり、R1は炭素数が1~4のアルキル基であり、nは1~2の整数である。) で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解して得られる縮合物を含むものとする。

【0013】上記一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、

(イ) n=1の場合、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシラン

(ロ) n=2の場合、ジメチルジメトキシシラン、ジメ

4

*無機SOGの一層の低誘電率化が望まれている。

【0009】そして、層間絶縁膜の誘電率を下げるには、層間絶縁膜をポーラスにすればよいことが現在では分かっている。しかしながら、層間絶縁膜の誘電率が低いほど、膜の緻密性が低下するため、後工程でレジスト膜をプラズマアッシングする際に層間絶縁膜が損傷したりクラックが入り、信頼性の高い半導体素子を得ることができにくくなる。

【0010】上記の層間絶縁膜の損傷は、層間絶縁膜のSi-R基 (Rは低級アルキル基または水素原子) がアッシングにより分解され (R基が離れる)、Si-OH結合が生成することによって生じると推測される。例えば、有機SOGの場合には、Si-CH₃結合 (CH₃は一例) が切れてSi-OHとなり、無機SOGの場合には、Si-H結合が切れてSi-OHとなる。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る被膜の処理方法は、基板上に誘電率3.2以下 (好ましくは2.7以下) のシリカ系被膜を形成し、このシリカ系被膜をレジストパターンを介してエッチング処理した後、窒素と水素の混合ガスまたはアンモニアガスから誘導されるプラズマにより、前記エッチング処理後のシリカ系被膜を処理するようにした。誘電率3.2以下とは、ダマシン法に用いられる層間絶縁膜に必要とされる数値である。この誘電率は低いほど好ましい。そのような誘電率を有するシリカ系被膜であれば、特に限定されない。特に次の塗布液から形成されるシリカ系被膜により達成される。

【0012】前記シリカ系被膜を形成する塗布液として

は、例えば、

チルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシランが挙げられる。これらの (イ) 及び (ロ) を少なくとも1種使用することが必要である。所望によりこれら (イ)、

(ロ) と共縮合させることのできる他の成分として、上記一般式 (1) で表される化合物のn=0の場合、即ち、(ハ) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、等を用いることも有効である。これらの中で実用上好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランであ

る。

【0014】これらのアルコキシシラン化合物は、1種用いてもよいし、2種以上用いてもよい。具体的には、(イ)と(ロ)と(ハ)の3種を組み合わせた場合、(イ)単独の場合が好適である。

【0015】また、(イ)と(ロ)と(ハ)の3種を組み合わせる場合、(ロ)ジアルキルジアルコキシシラン1モルに対し(ハ)テトラアルコキシシラン0.5~4モル、好ましくは1.0~3.0モル及び(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン0.5~4モル、好ましくは0.5~3.0モルの混合物を有機溶媒中、酸触媒下で加水分解して得られる共縮合物を含んでなる塗布液が誘電率が低く好ましい。

【0016】また(イ)モノアルキルトリアルコキシシランを単独で酸触媒下で加水分解した場合は、ラダー型の縮合物が得られやすく、このラダー型は有機又は無機SOGの中で最も低誘電率の膜を形成するため好ましい。

【0017】加水分解物は完全加水分解物であってもよいし、部分加水分解物であってもよい。加水分解度は水の添加量により調整することができ、目的とする有機SOG被膜の特性により、適宜、水の添加量を調整すればよいが、一般には前記一般式で表されるアルコキシシラン化合物の合計量1モルに対し1.0~10.0倍モル、好ましくは1.5~8.0倍モルの割合で反応させることが望ましい。この範囲より少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成が困難であるので好ましくない。また、多すぎるとゲル化を起こしやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0018】また、酸触媒としては、従来慣用的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸等の無機酸が挙げられる。

【0019】この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、1~1,000ppm、好ましくは、5~500ppmの範囲になるように酸触媒を加えるか、又は酸と加える水を混合し酸水溶液として加えて、加水分解させる。

【0020】加水分解反応は、通常5~100時間程度で完了する。また、室温から80℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物を含む有機溶剤に酸触媒水溶液を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。このようにして加水分解したアルコキシシラン化合物は、縮合反応を生じ、その結果、被膜形成能を有することになる。

【0021】有機溶剤としては、従来慣用的に使用されている有機溶剤が使用できる。そのようなものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10~30モル倍量の割合で用いられる。

【0022】更に、前記塗布液の別の具体例としては、トリアルコキシシランを有機溶媒中、酸触媒下で加水分解して得られる縮合物を含むもの無機SOGが挙げられる。特に、トリアルコキシシランをSiO₂換算で1~5重量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液にトリアルコキシシラン1モル当り2.5~3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下で加水分解縮合した後、反応混合物中の反応により生成したアルコール含有量を15重量%以下に調整したものが好ましい。

【0023】上記において、トリアルコキシシランの濃度をSiO₂換算で1~5重量%としたのは、ラダー構造の層間絶縁膜が得られることによる。有機であるか無機であるかに拘らず、ラダー構造とすることで、前記したように緻密な膜が形成され誘電率は低いので好ましい。

【0024】上記トリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシジメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0025】次に溶媒としては、保存安定性を高めるためにアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必要である。このものを用いることにより、低級

7

アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することができ、ゲル化を防止することができる。

【0026】このアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールのジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコール又はプロピレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いられる。

【0027】トリアルコキシシランの加水分解を行うための水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5～3.0モル、好ましくは2.8～3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、必要である。この範囲より少なすぎると保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなり、被膜形成時にガスの発生が起こるし、また、多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0028】溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。具体的には、アルコールを塗布液中15重量%以下、好ましくは8重量%以下まで除去しておくことが必要である。アルコール分が15重量%を超えて残存していると、H-Si基と生成したアルコールが反応し、RO-Si基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にガスが発生し、前記したトラブルの原因となる。

【0029】アルコールの除去方法としては、真空度30～300mmHg、好ましくは、50～200mmHg、温度20～50℃で2～6時間減圧蒸留する方法が好適である。このようにして得られた塗布液は、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定(TG)に際し、重量増加を示すこと、及び赤外吸収スペクトルにおいて3000cm⁻¹にピークを有しないという点で特徴づけられる。従来の塗布液例えば特開平4-216827号公報記載の

8

塗布液の場合は熱重量測定に際し、重量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm⁻¹付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。

【0030】一方、塗布液に、ポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物から選択される1種を含有せしめることが可能である。これらを含有せしめることで、層間絶縁膜はポーラス化され、誘電率が低下する。

【0031】ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリ低級ポリアルキレングリコールが挙げられ、末端アルキル化物とは、前記ポリ低級アルキレングリコールの片端末あるいは両端末の水酸基がメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基によりアルコキシ化されたものである。

【0032】ここで、ポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物から選択される1種の添加量は、塗布液の固形分に対して、10重量%～500重量%、好ましくは、50重量%～200重量%とする。また、ポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物の重量平均分子量は、100～10,000、好ましくは200～5,000とする。この範囲にすることで、塗布液における相容性を損なうことなく、低誘電率化を達成しやすくなる。

【0033】また、本発明に係る半導体素子の製造方法は、以下の工程からなる。

(1) 基板に誘電率3.2以下(好ましくは2.7以下)のシリカ系被膜を形成する工程。

(2) 前記シリカ系被膜上にレジストパターンを設ける工程。

(3) 前記レジストパターンをマスクとしてシリカ系被膜をエッチング処理する工程。

(4) 窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する工程。

(5) 前記レジストパターンを酸素ガスから誘導されるプラズマによりアッシング処理する工程。

【0034】シリカ系被膜の形成方法は、例えば、塗布液を半導体基板、ガラス基板、金属板、セラミック基板などの基板上に、スピンナー法、ロールコーター法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで塗布し、溶媒を飛散させるために乾燥させ塗膜を形成する。次いで、250～500℃の温度で焼成することにより形成される。(2)、(3)及び(5)の工程は、従来行われている慣用的な手段でよい。

【0035】窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する条件としては、この混合ガスからプラズマガスが発生可能なプラズマ処理装置(例えば、東京応化工業株式会社製: TCA-7822)を用い、圧力10～300mTorr(ミリトル)、好ましくは30～200mTorrで、30～300秒間処

理する。なお、プラズマ処理装置はTCA-7822を例示したが、この装置に限定されるものではない。

【0036】上記において、レジストパターンをアッシングする工程として酸素ガスから誘導されるプラズマを用いずに、窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマを用いて(4)工程から連続してレジストパターンをアッシングすることも可能である。

【0037】また、本発明に係る半導体素子の別の製造方法は、以下の工程からなる。

(1) 基板に誘電率3.2以下(好ましくは2.7以下)のシリカ系被膜を形成する工程。

(2) 前記シリカ系被膜上にレジストパターンを設ける工程。

(3) 前記レジストパターンをマスクとしてシリカ系被膜をエッチング処理する工程。

(4) アンモニアガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する工程。

(5) 前記レジストパターンを酸素ガスから誘導されるプラズマによりアッシング処理する工程。

【0038】アンモニアガスから誘導されるプラズマを用いて(4)工程から連続してレジストパターンをアッシングすることも可能である。アンモニアガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する条件については、前記窒素と水素の混合ガスを用いた場合と同様である。(1)、(2)、(3)及び(5)の工程も同様である。

【0039】また、窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマ、若しくはアンモニアガスから誘導されるプラズマによりシリカ系被膜を処理する場合には、前記工程(4)と工程(5)の間に、~~ヘキサフルオロエチレン、ネオペンタフルオレン~~などの不活性ガスによるクリーニング処理工程を設けることが好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

(塗布液の調製)

塗布液1

モノメチルトリエトキシシランを酸触媒下、加水分解して得られたラダー型加水分解生成物をエタノールに溶解した固形分濃度10重量%の溶液を塗布液1とした。なお、この塗布液1から形成される被膜の誘電率は2.7であった。

【0041】塗布液2

塗布液1に重量平均分子量1000のポリプロピレングリコールを固形分に対して100重量%添加し、十分攪拌することにより均一な溶液を得た。この溶液を塗布液2とした。なお、この塗布液2から形成される被膜の誘電率は2.4であった。

【0042】塗布液3

SiO₂換算濃度3重量%のトリエトキシシラン7

3.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル799.0g(8.87モル)に溶解し、かき混ぜた。次いで、純水24.2g(1.34モル)と濃硝酸5ppmを混合したものをゆっくりかき混ぜながら、滴下した後、約3時間かき混ぜ、その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40℃において1時間減圧蒸留し、固形分濃度8重量%、エタノール濃度3重量%の塗布液を調整した。この溶液を塗布液3とした。なお、この塗布液3から形成される被膜の誘電率は3.1であった。

【0043】塗布液4

塗布液3に重量平均分子量200のポリエチレングリコールの両末端メチル化物を固形分に対して100重量%添加し、十分攪拌することにより均一な溶液を得た。この溶液を塗布液4とした。なお、この塗布液4から形成される被膜の誘電率は2.6であった。

【0044】塗布液5

テトラメトキシシラン304.4g(2モル)とモノメチルトリエトキシシラン272.4g(2モル)とジメチルジメトキシシラン120.2g(1モル)とをイソプロピルアルコール608.6g(8.21モル)に溶解し、かき混ぜた。次いで、純水288.0g(16モル)と硝酸40ppmを混合したものをゆっくりかき混ぜながら滴下した後、約5時間かき混ぜ、その後室温で5日間静置させて固形分濃度16重量%の溶液とした。この溶液を塗布液5とした。なお、この塗布液5から形成される被膜の誘電率は3.2であった。

【0045】塗布液6

塗布液5に重量平均分子量1000のポリプロピレングリコールを固形分に対して100重量%添加し、十分攪拌することにより均一な溶液を得た。この溶液を塗布液6とした。なお、この塗布液6から形成される被膜の誘電率は2.2であった。

【0046】(実施例1：塗布液1+NH₃処理)基板上に塗布液1を回転塗布し、膜厚4500Åの被膜を形成した。なお、この被膜の屈折率は1.38であった。次いで、上記被膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてエッチングして配線溝を形成した。次いで、プラズマ処理装置(東京応化工業株式会社製：TCA-7822)により、アンモニアガス濃度80sccm、圧力150mTorrにて60秒間プラズマ処理した。その後、ヘリウムガス濃度700sccm、圧力500mTorrにて30秒間クリーニング処理し、アンモニアガスを排除した。最後に、バッチ式のプラズマアッシング装置(東京応化工業株式会社製：OPM-EM1000)により、酸素プラズマにより圧力1000mTorrにて300秒間プラズマ処理した。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。この図1にはSi-R(Rはメチル基)を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0047】（実施例2：塗布液1+N₂/H₂処理）実施例1において、アンモニアガスに代えて窒素と水素の混合ガス（N₂：H₂=97：3）を用い、混合ガス濃度80 s c c m、圧力150 mTorrにて60秒間プラズマ処理した。これ以外は実施例1と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。この図2にはSi-R（Rはメチル基）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0048】（実施例3：塗布液2+NH₃処理）基板上に塗布液2を回転塗布し、膜厚4500 Åの被膜を形成した。なお、この被膜の屈折率は1.34であった。次いで、上記被膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてエッチングして配線溝を形成した。次いで、実施例1記載のプラズマ処理装置により、アンモニアガス濃度80 s c c m、圧力150 mTorrにて60秒間プラズマ処理した。その後、ヘリウムガス濃度700 s c c m、圧力500 mTorrにて30秒間クリーニング処理し、アンモニアガスを排除した。最後に、バッチ式のプラズマアッシング装置（東京応化工業株式会社製：OPM-EM1000）により、酸素プラズマにより圧力1000 mTorrにて300秒間プラズマ処理した。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。この図3にはSi-R（Rはメチル基）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0049】（実施例4：塗布液2+N₂/H₂処理）実施例3において、アンモニアガスに代えて窒素と水素の混合ガス（N₂：H₂=97：3）を用い、混合ガス濃度80 s c c m、圧力150 mTorrにて60秒間プラズマ処理した。これ以外は実施例3と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。この図4にはSi-R（Rはメチル基）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0050】（実施例5：塗布液3+NH₃処理）基板上に塗布液3を回転塗布し、膜厚4500 Åの被膜を形成した。なお、この被膜の屈折率は1.40であった。次いで、実施例1と同様にして、エッチング、アンモニアガスによるプラズマ処理、ヘリウムガスによるクリーニング処理、酸素プラズマによるアッシング処理を順次行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。この図5にはSi-R（Rは水素原子）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0051】（実施例6：塗布液3+N₂/H₂処理）実施例5において、アンモニアガスに代えて実施例2に記載した窒素と水素の混合ガス（N₂：H₂=97：3）を用い、これ以外は実施例5と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収

スペクトルを図6に示す。この図6にはSi-R（Rは水素原子）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0052】（実施例7：塗布液4+NH₃処理）基板上に塗布液4を回転塗布し、膜厚4500 Åの被膜を形成した。なお、この被膜の屈折率は1.31であった。次いで、実施例1と同様にして、エッチング、アンモニアガスによるプラズマ処理、ヘリウムガスによるクリーニング処理、酸素プラズマによるアッシング処理を順次行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図7に示す。この図7にはSi-R（Rは水素原子）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0053】（実施例8：塗布液4+N₂/H₂処理）実施例7において、アンモニアガスに代えて実施例2に記載した窒素と水素の混合ガス（N₂：H₂=97：3）を用い、これ以外は実施例7と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図8に示す。この図8にはSi-R（Rは水素原子）を示すピークが明確に現れており、被膜が損傷を受けていないことが分かる。

【0054】（比較例1：塗布液1+NH₃処理なし）実施例1において、アンモニアガスによるプラズマ処理を施さなかった以外は、実施例1と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図9に示す。この図9ではSi-R（Rはメチル基）を示すピークが消失しており、被膜が損傷を受けていることが分かる。

【0055】（比較例2：塗布液2+NH₃処理なし）実施例3において、アンモニアガスによるプラズマ処理を施さなかった以外は、実施例3と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図10に示す。この図10ではSi-R（Rはメチル基）を示すピークが消失しており、被膜が損傷を受けていることが分かる。

【0056】（比較例3：塗布液3+NH₃処理なし）実施例5において、アンモニアガスによるプラズマ処理を施さなかった以外は、実施例5と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図11に示す。この図11ではSi-R（Rは水素原子）を示すピークが僅かながら消失しており、被膜が損傷を受けていることが分かる。

【0057】（比較例4：塗布液4+NH₃処理なし）実施例7において、アンモニアガスによるプラズマ処理を施さなかった以外は、実施例7と同様にしてアッシング処理まで行った。このアッシング処理後の被膜の赤外線吸収スペクトルを図12に示す。この図12ではSi-R（Rは水素原子）を示すピークが消失しており、被膜が損傷を受けていることが分かる。なお、塗布液5と6についても、上記実施例1～4と同様の効果が認められて

いる。

【0058】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、基板上に形成された誘電率3.2以下のシリカ系被膜をレジストパターンを介してエッチング処理した後、窒素と水素の混合ガスから誘導されるプラズマ、若しくはアンモニアガスから誘導されるプラズマにより、前記エッチング処理後のシリカ系被膜を処理するようにしたので、後工程のレジストパターンのアッシングの際に、シリカ系被膜が損傷することがなく、低い誘電率を維持することができる。したがって、ダマシン法に適用した場合、信頼性の高い半導体素子を得ることができる。

【0059】また、塗布液にポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物から選択される1種を含有せしめることで、当該塗布液から形成されるシリカ系被膜の誘電率を下げ、微細化に有利になる。

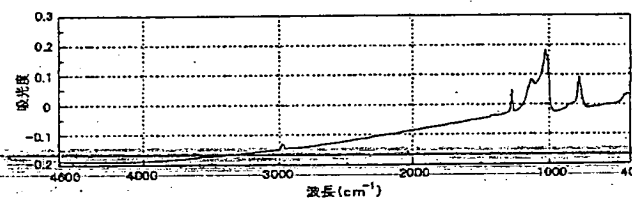
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

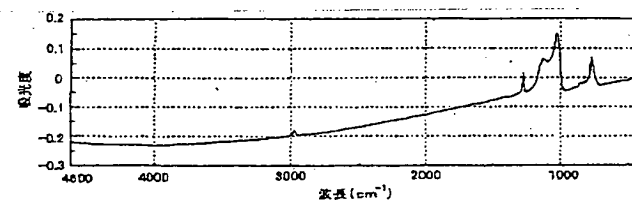
【図2】実施例2で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図3】実施例3で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

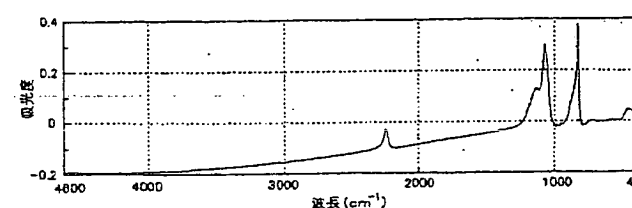
【図1】



【図3】



【図5】



*ング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図4】実施例4で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図5】実施例5で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図6】実施例6で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図7】実施例7で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図8】実施例8で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図9】比較例1で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

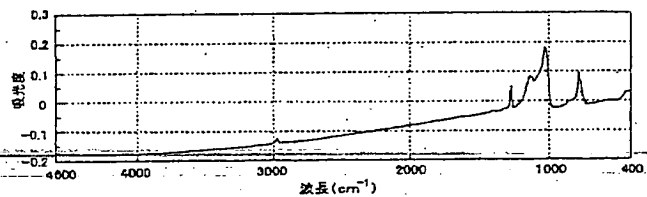
【図10】比較例2で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図11】比較例3で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

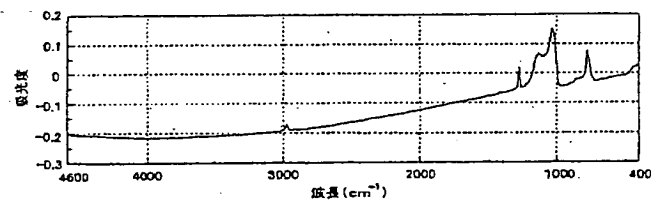
【図12】比較例4で形成した被膜上のレジストをアッシング処理した後の当該被膜の赤外線吸収スペクトル。

【図13】(a)～(h)は、銅ダマシン法による多層配線構造の形成工程を説明した図。

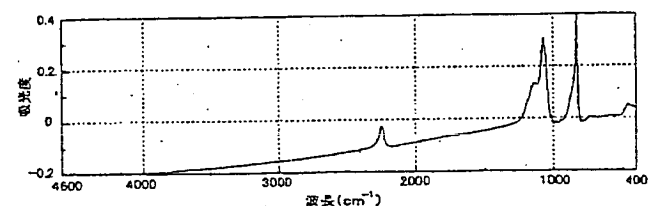
【図2】



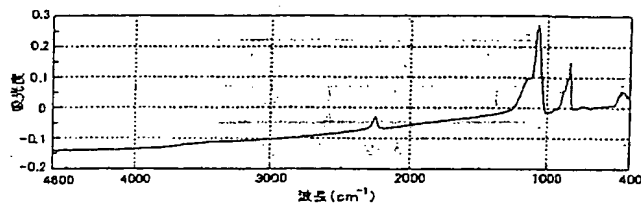
【図4】



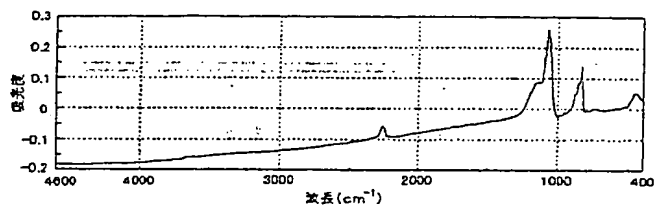
【図6】



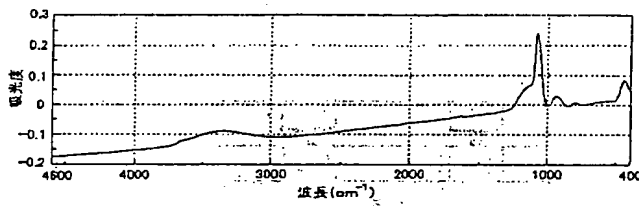
【図7】



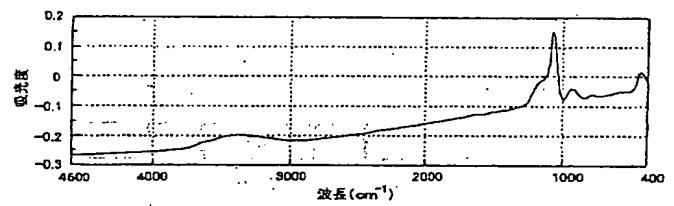
【図8】



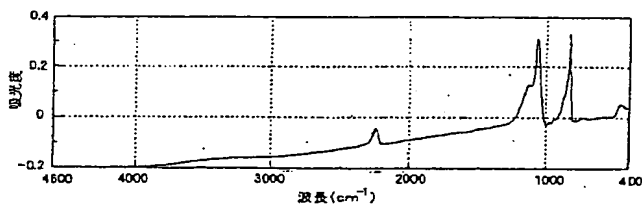
【図9】



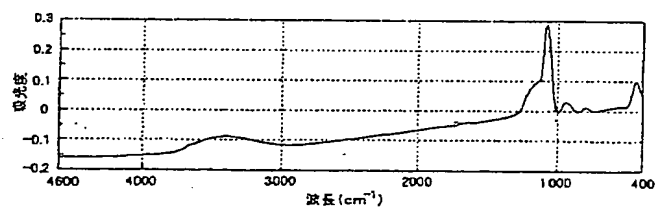
【図10】



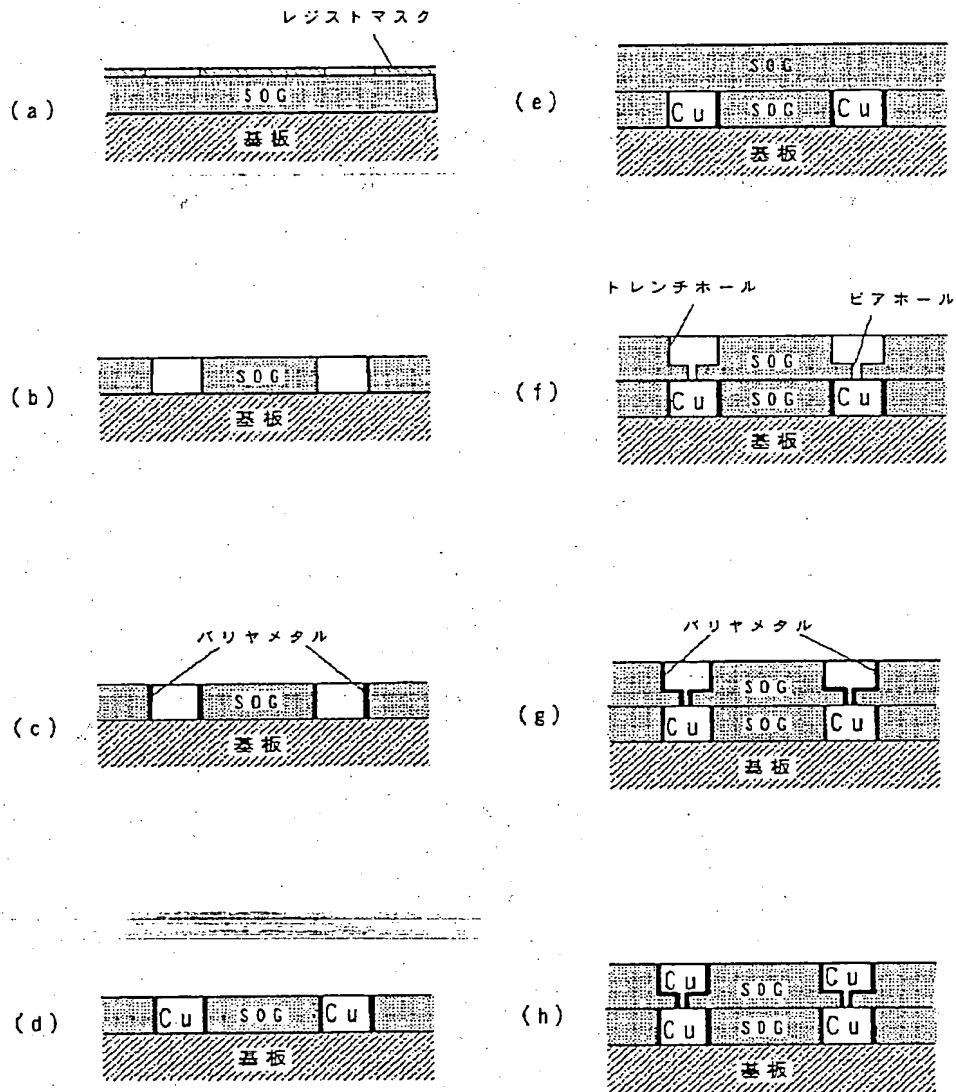
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F033 HH08 HH11 JJ01 JJ08 JJ11
 MM01 MM02 MM12 MM13 NN06
 NN07 QQ09 QQ37 RR25 SS21
 WW04 XX00 XX24
 5F058 BD04 BF27 BF46 BH12 BH16
 BH20 BJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)